

BeschreibungMischmetalloxide und ihre Verwendung in CO₂-Sensoren

5

Die Erfindung betrifft neue Mischmetalloxide sowie deren Herstellung und Verwendung.

CO₂-Sensoren dienen zum Brand- oder Explosionsschutz, zur Prozeßüberwachung in industriellen Anlagen oder werden in Sensorarrays als „Chemische Nasen“ eingesetzt. Weiterhin finden CO₂-Sensoren zur Messung der Raumluftqualität, von Auto- oder Industrieabgasen oder im Biomonitoringbereich (Gärprozesse, Fouling, Fermentierung, Atmung etc.) oder in Klimaeinrichtungen ein immer breiteres Anwendungsfeld.

15

Für nicht brennbare, d. h. nicht oxidierbare Gase wie CO₂, gibt es derzeit zwei verschiedene Meßprinzipien:

Zum einen sind dies optische Methoden mittels NDIR (nicht dispersive Infrarotabsorption). Diese Methode detektiert die CO₂-Absorptionsbande bei 4,27 µm und zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit aus. Sie ist sehr aufwendig, da eine komplizierte Optik in Verbindung mit Präzisionsmechanik (Spektrometer) benötigt wird. Solche Sensoren werden auch in Zukunft keine Verbreitung in Massenmärkten, in denen ein einfacher und kostengünstiger Aufbau wichtig ist, finden.

Zum anderen handelt es sich um elektrochemische Sensoren, bei denen ein Potentialunterschied zwischen Meß- und gekapselter Referenzelektrode bei der Adsorption von Gasmolekülen detektiert wird. Solche Sensoren sind aufwendig, leiden unter einer langen Ansprechzeit (bis zu 30 Sekunden), einer Querempfindlichkeit auf Luftfeuchte und einem störungsanfälligen Aufbau. Einen Spezialfall solcher elektrochemischer CO₂-Sensoren findet man auf Basis natriumionenleitender Festelektroly-

ten mit einer Alkalicarbonatelektrode. Diese sind als NASICON-Sensoren (**Natrium Super-Ionic Conductor**) bekannt. Solche Systeme müssen wegen ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit weitgehend gekapselt sein und haben eine lange Ansprechzeit, sind aber langzeitstabil und empfindlich.

5

Da beide Verfahren sehr kostenintensiv sind, muß ein anderes Meßprinzip zur CO₂-Detektion gesucht werden. Geeignet erscheinen vor allem halbleitende Materialien, die in der Lage sind, CO₂-Moleküle reversibel zu adsorbieren und bei einer Gasadsorption mit einer detektierbaren 10 Widerstandsänderung zu reagieren. Ein solches Verfahren sollte sich bei Applikation des Halbleiters als dünne Schicht auf einem Trägermaterial preisgünstig realisieren lassen.

Bisher wurde als halbleitendes, gassensitives Material lediglich dotiertes 15 SnO₂ untersucht, [Tamaki, Akiyama, Xu, Chemistry Letters (1990), 1243; Wei, Luo, Liao et al. J. Appl. Phys. (2000), 88, 4818]. Dieses ist jedoch zur selektiven CO₂-Detektion nicht geeignet, da die Nachweisgrenze zu hoch liegt und die Querempfindlichkeiten zu oxidierbaren Gasen (vor allem zu CO und H₂) nicht unterdrückt werden können [Delabie, Honore, 20 Lenaerts et al., Sensors and Actuators B, (1997), 44, 446]. Darüber hinaus ist die Homogenität der Dotierung nicht zu gewährleisten, was zu nicht reproduzierbaren Messergebnissen führt [Kim, Yoon, Park et al., Sensors and Actuators B (2000), 62, 61].

25 Nanoskalige Materialien wurden nur in einem Fall zur CO₂-Detektion untersucht und beschränken sich auf BaTiO₃, das mit verschiedenen Materialien wie CuO, CaCO₃ oder La₂O₃ dotiert wurde [DE 4437692 A1 der Fraunhofer-Gesellschaft]. Dieses Material wird aufwendig durch Laserablation oder Kugelmahlen synthetisiert, was große Nachteile mit sich 30 bringt: Neben dem großen Aufwand ist durch Partikelaggregation verfahrensbedingt die effektive Oberfläche des Materials durch Agglomeration der einzelnen Kristallite stark eingeschränkt. Weiterhin sind die Dotierungen nicht homogen verteilt und tendieren dazu, beim Sintern an die

Korngrenzen zu wandern. Darüber hinaus lassen sich mit den erwähnten Verfahren keine monodispersen Partikel herstellen, was dazu führt, daß größere neben kleineren Partikeln vorliegen, die aufgrund ihrer verschiedenen großen Oberfläche unterschiedlich empfindlich auf CO₂ reagieren.

Insbesondere die Herstellung von Nanopartikeln durch Mahlvorgänge weist weitere grundsätzliche Nachteile auf. So findet man den Abrieb der Mahlbecher und Mahlkugeln im resultierenden Nanomaterial wieder, der Zeitbedarf ist sehr groß (bis zu mehreren Wochen), die Partikelgrößenverteilung ist sehr breit und das erhaltene Material weist üblicherweise in hohem Grad Defekte, Gitterspannungen und Gitterfehler auf. Auf diese Weise hergestellte Materialien können katalytische Eigenschaften aufweisen oder als Elektronenleiter verwendet werden. Als Sensormaterial für einen Gassensor sind sie hingegen unbrauchbar, da dafür ein weitestgehend defektfreies, homogenes, molekulardotiertes Material ohne Gitterfehler benötigt wird.

Die vorstehend erwähnten Nachteile führen dazu, daß aufgrund der bekannten Herstellungsverfahren und Materialien die Sensitivität und Selektivität von Gassensoren, insbesondere von CO₂-Sensoren, sehr stark verbessерungsbedürftig sind. Ein Sensor auf Basis bekannter Materialien ist für eine kommerzielle Anwendung ungeeignet.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, neue Materialien zu entwickeln. Diese sollen insbesondere in einer einfachen und kostengünstigen Meßanordnung als Gassensor mit hoher Empfindlichkeit und Spezifität eingesetzt werden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Mischmetalloxide sowie deren Mischungen gemäß Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen dieser Oxide sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 18 sowie 21 und 22 dargestellt. Die Ansprüche 19 und 20 umfassen besondere Anwendun-

gen der erfindungsgemäßen Mischmetalloxide. Anspruch 23 beansprucht einen Sensor, der die erfindungsgemäßen Mischmetalloxide aufweist. Die Ansprüche 24 und 25 schließlich zeigen ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung der beanspruchten Mischmetalloxide 5 bzw. neue erfindungsgemäße Zwischenprodukte. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

Zur Offenbarung der Erfindung soll an dieser Stelle ausdrücklich auf die 10 Formulierungen der einzelnen Ansprüche Bezug genommen und verwiesen werden. In diesem Zusammenhang sollen die in den Ansprüchen verwendeten Begriffe wie folgt noch näher erläutert werden.

Die Numerierung der Gruppen des Periodensystems, die in den Ansprüchen 15 angegeben ist, erfolgt in der IUPAC-Version, bei der die einzelnen Gruppen des Periodensystems einfach durchnumeriert werden.

Der Begriff „nanoskalig“ soll aussagen, daß sich die mittlere Teilchengröße der Mischmetalloxid-Partikel weit im sub- μm -Bereich befindet. Da- 20 bei soll sich diese Teilchengröße auf das einzelne Partikel im nicht-agglomerierten Zustand beziehen. Nanoskalige Partikel lagern sich aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergien häufig zusammen und bilden auf diese Weise Agglomerate oder Teilchentrauben, die eine größere Teilchengröße vortäuschen, als das einzelne Teilchen tatsächlich besitzt. Die Größenangaben bei der Erfindung beziehen sich dementspre- 25 chend, soweit möglich, auf die mittlere Teilchengröße eines einzelnen Teilchens/Partikels, das in diesem Zusammenhang auch als „Primärteilchen“ bezeichnet werden kann. Wie in Anspruch 3 dargestellt, beträgt die (mittlere) Partikelgröße der erfindungsgemäßen Mischmetalloxide 30 vorzugsweise weniger als 100 nm, insbesondere weniger als 50 nm.

Bei den erfindungsgemäßen Mischmetalloxiden handelt es sich vorzugsweise um halbleitende Materialien, wobei die Eigenschaften von Halblei-

tern aus dem Stand der Technik bekannt sind. Solche halbleitenden Materialien sind (dotiert oder undotiert) auf vielfältige Weise einsetzbar, insbesondere als Gassensoren, beispielsweise zur Detektion von CO₂.

- 5 Die Erfindung ist nicht auf die Herstellung der Mischmetalloxide durch die sogenannte Single-Source-Precursortechnik beschränkt. Bei verschiedenen erfindungsgemäßen Mischmetalloxiden wird es durchaus möglich sein, diese Substanzen aus zwei oder mehreren nebeneinander getrennt vorliegenden Ausgangsverbindungen, wie beispielsweise Alko-
10 xiden, herzustellen. Das Vorliegen einer einzelnen solchen Ausgangsverbindung, beispielsweise eines solchen Alkoxids als Single-Source ist in solchen Fällen nicht zwingend erforderlich.

Es zeigte sich, daß insbesondere zur CO₂-Detektion dotierte Mischmetalloxide (Perowskite) sowie Metall-Metalloxid-Komposite mit einer Dotierung geeignet sind. Diese Substanzen können jedoch nicht ohne weiteres hergestellt werden, da etablierte Methoden wie Fällung oder klassische Sol-Gel-Chemie häufig nicht verwendet können. Es mangelt entweder an geeigneten reaktiven Vorstufen, oder man hat es vor allem im
20 Falle der Sol-Gel-Prozesses mit individuellen Precursoren (Alkoxiden) zu tun, die sich durch stark unterschiedliche Reaktivitäten und Hydrolysegeschwindigkeiten auszeichnen. Einfache Metallalkoxide können über metallorganische Synthesen hergestellt werden und sind seit einiger Zeit bekannt. So kann z. B. Bariumisopropanolat durch Kochen von Barium-
25 metall in wasserfreiem Isopropanol unter Inertgasatmosphäre hergestellt werden. Andere Metallalkoholate sind wie die Propylate von Titan oder Zirkon zwar bereits großtechnisch verfügbar. Eine Mischung aus solchen Alkoxiden mit anderen Alkoxiden kann nach Hydrolyse und Aufarbeitung zu einem ungleichmäßigen Gefüge führen, das beispielsweise
30 als CO₂-Sensor nicht geeignet ist. Für andere Zusammensetzungen sind die Vorstufen kommerziell nicht verfügbar. Weiterhin ist für eine optimale Leistungscharakteristik eine homogene Dotierung im vorzugsweise nied-

riegen Atom-%-Bereich nötig, was durch diese Methoden nicht erreicht werden kann.

Es konnte nun gefunden werden, daß sich insbesondere nanoskalige
5 dotierte Bariumcerate und Bariumstannatverbindungen als CO₂-sensitive Materialien eignen, bei denen es jedoch essentiell ist, auf molekularer Ebene maßzuschneidern, was diese Patentschrift zeigt.

Überraschenderweise wurde nun ermittelt, daß insbesondere die für das
10 CVD-Verfahren bekannte Single-Source-Precursor-Technik [R.C. Mehrotra, Chemtracts: Org. Chem, (1990) 2, 338 oder Sing and Mehrotra, Z. Anorg. Allg. Chemie, (1984), 512, 221] dazu geeignet ist, ebensolche CO₂-sensitive Materialien mit hoher Homogenität sowohl einfach als auch kostengünstig herzustellen. Diese Materialien weisen die auf molekularer Ebene erwünschte homogene Dotierung und Vermischung auf, wozu hydrolysierbare komplexe Metallaalkoxidverbindungen als molekulare Template verwendet werden. Dieses Single-Source-Verfahren erzielt extrem reine und vorzugsweise im Atom-%-Bereich von 0,01 bis 10 % dotierte Verbindungen, die ausgezeichnete Gassensoreigenschaften,
15 wie in Abbildung 1 dargelegt, besitzen. Darüber hinaus lassen sich sehr kleine und monodisperse Kristallitgrößen und somit große Oberflächen realisieren, was für die Empfindlichkeit eines Sensors sehr wichtig ist.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird das verwendete
25 Alkoxid, das kommerziell nicht erhältlich ist, selbst synthetisiert.

Erfindungsgemäß wurde als CO₂-sensitives Material vorzugsweise dotiertes BaCeO₃ identifiziert. Es gelang hier zum erstenmal die Herstellung eines homogen mit Cu dotierten BaCeO₃ mit CO₂-sensitiven und
30 selektiven Eigenschaften, was weit über den Stand der Technik hinausgeht.

Das so erhaltene Material kann über dem Fachmann bekannte Sieb- oder Tampondruckverfahren als Schicht auf einem Sensorsubstrat, z. B. Aluminiumoxid (Al_2O_3), abgeschieden oder in kommerzielle Sensorplattformen (z. B. von Heraeus) implementiert werden. Wird dann der (elektrische) Widerstand des nanoskaligen dotierten $BaCeO_3$ in CO_2 -Atmosphäre in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, erkennt man in Abbildung 1 überraschenderweise bei 600 °C einen sprunghaften Anstieg im Signal des Sensors. Bei einer mikrokristallinen $BaCeO_3$ -Vergleichprobe mit einer sehr viel geringeren Oberfläche ist ein solcher sprunghafter Anstieg nicht zu erkennen. Dies bedeutet, daß insbesondere ein nanokristallines Material (hier: Teilchengröße 30 nm) CO_2 -sensitive Eigenschaften besitzt.

Ausgangssubstanzen für das Sensormaterial sind Mischmetallalkoxide, die in einem Molekül das Metall-Metall-Verhältnis auf molekularer Ebene (Ba:Ce hier 1:1) des nach Hydrolyse resultierenden Oxids bereits vorgegeben haben und durch Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft sind. Beispiel (Abbildung 2: $BaSn(OiPr)_8$) als Precursor für $BaSnO_3$. iPr steht für Isopropyl. Auch kompliziertere Zusammensetzungen wurden realisiert ($Ba(Ti,Ce)(OR)_8$ für $Ba(Ti_{0.5}Ce_{0.5})O_3$). R steht für Alkyl, vorzugsweise Isopropyl. Exemplarisch kann man die Struktur an einem Precursor für $BaSnO_3$ in Abbildung 2 erkennen.

Von großem Vorteil ist, im Precursormolekül die Stöchiometrie und die Struktur der nach der Hydrolyse resultierenden Verbindung vorzugeben. Hierzu verbindet das nach der Hydrolyse der Alkoxide gebildete dreidimensionale Netzwerk der phasenbildenden Elemente alle relevanten Atome (Sauerstoff bzw. Metall) in der richtigen Anordnung chemisch miteinander. Dieses Gerüst liefert das Fundament für die Nanopartikel, die bereits bei niedrigen Temperaturen ausgebildet werden. Das nach Aufarbeitung erhaltene CO_2 -sensitive Material ist auf mesoskopischer Ebene homogen dotiert und phasenrein, und besitzt eine nahezu monodisperse Partikelverteilung im nm-Bereich. Das Material kann optional ther-

misch nachbehandelt, d. h. kristallisiert werden. Die Stoffe fallen entweder bereits bei der Hydrolyse kristallin an oder werden schonend hydrothermal im Hochdruckautoklaven kristallisiert. Gegenüber einer Kalzinierung besitzt die Hydrothermaltechnik den Vorteil, eine Partikelagglo-
5 meration zu vermeiden und die Oberfläche im reaktiven, d. h. modifizierbaren Zustand zu belassen.

Aber auch aus einer Nachbehandlung durch Kalzinierung resultieren Materialien mit hervorragenden CO₂-sensitiven Eigenschaften. Abbil-
10 dung 3 beispielsweise zeigt die temperaturabhängige Gassensitivität von mit 5 % Kupfer dotiertem BaCeO₃. Das Material war über ein spin- und/oder dip-coating Verfahren auf Aluminiumoxid abgeschieden wor-
den und liegt als dünner Film vor. Das Material mit einer mittleren Parti-
kelgröße von 20 nm war bei 1000 °C hitzebehandelt worden. Es zeigte
15 im Bereich niedriger Temperaturen (350 °C bis 450 °C) eine deutlich hö-
here CO₂-Sensitivität als im Bereich höherer Temperaturen (500 bis 650 °C).

Herstellungsverfahren und auch thermische Nachbehandlung können
20 eine große Rolle in Bezug auf die CO₂-Sensitivität der resultierenden Materialien spielen. Durch die thermische Nachbehandlung können die Oberflächeneigenschaften der Materialien beeinflusst werden. Im Falle der Nachbehandlung durch Kalzinierung wurde überraschenderweise gefunden, daß eine Durchführung der thermischen Nachbehandlung im
25 Vakuum zu einem starken Anstieg der CO₂-Sensitivität führen kann. Ab-
bildung 4 zeigt ebenfalls die temperaturabhängige Gassensitivität von mit 5 % Kupfer dotiertem, nanoskaligem BaCeO₃. Aufgetragen ist auch hier die Sensitivität gegen die Temperatur (°C), einmal für einen Sensor aus Material, das im Vakuum gesintert wurde, einmal für ein Material,
30 das unter Anwesenheit von Sauerstoff gesintert wurde. Im Vergleich ist deutlich zu sehen, dass das Sintern im Vakuum zu deutlich höherer Sensitivität führt als das vergleichbare Sintern unter Anwesenheit von Sauerstoff.

Das beschriebene Verfahren ist preisgünstig, aufskalierbar und reproduzierbar. Es können verschiedene Metalle gezielt in eine Trägermatrix eindotiert werden, wozu kein anderes in der Literatur bekanntes Verfahren geeignet ist. Der Sensor ist extrem empfindlich, spezifisch (keine Querempfindlichkeit auf Wasser oder CO) und hat eine sehr niedrige Betriebstemperatur, die sich positiv auf die Stabilität und damit die Betriebsdauer auswirkt.

10

1. Beispiel für BaCeO₃ mit Kupferdotierung

8,506 g Ba(O^tBu)₂ (0.03mol) (^tBu steht für tert.-Butyl.) werden in absolutem PrⁱOH (200 ml) (Prⁱ bzw. ⁱPr steht für Isopropyl.) suspendiert, und 15 eine stöchiometrische Menge Ce(OⁱPr)₄ (9.827g, 0.03mol) wird langsam unter Rühren unter Schutzgasatmosphäre dazugegeben. Die trübe Mischung wird 6 h bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Zu diesem Zeitpunkt hat sich ein gemischtes Ba-Ce-Alkoxid, genaugenommen Ba-Ce[(O^tBu)₂(OⁱPr)₄], gebildet, das im Gegensatz zu den ursprünglichen 20 Alkoholaten in PrⁱOH löslich ist. Anschließend kann eine Dotierung mit einer Kupferquelle wie CuCl₂ in Alkohol oder einem Cu-Alkoxid in der gewünschten Stöchiometrie erfolgen. Dazu werden 0,255 g CuCl₂ (5 Mol-%) in 10 ml Isopropanol dazugegeben und für 2 h stark gerührt. Man erhält ein transparentes grünes Sol. Das dotierte Ba-Ce-Alkoxid sol 25 wird mit einer stöchiometrischen Menge einer 1,0 molaren Wasserlösung in Isopropanol unter heftigem Rühren vermischt. Das weiterhin klare Sol wird bei 45 °C Badtemperatur am Rotationsverdampfer eingeengt. Das eingeengte BaCeO₃-Sol wird dann gefriergetrocknet oder bei 120 °C im Trockenschrank von Restfeuchte befreit. Nachdem bei 400 °C die 30 organischen Bestandteile in einem Muffelofen pyrolysiert wurden, wird das Material 2 h bei 1.000 °C kristallisiert. Das so erhaltene Material kann über dem Fachmann bekannte Sieb- oder Tampondruckverfahren als Schicht auf einem Sensorsubstrat (Al₂O₃) abgeschieden oder in

kommerzielle Sensorplattformen (z. B. von Heraeus) implementiert werden.

5 2. Beispiel für BaCeO₃ mit Kupferdotierung

8,506 g Ba(O^tBu)₂ (0,03 mol) werden in absolutem PrⁱOH (200 ml) suspendiert, und eine stöchiometrische Menge Ce(OⁱPr)₄ (9,827 g, 0,03 mol) wird langsam unter Röhren unter Schutzgasatmosphäre dazugegeben. Die trübe Mischung wird 6 h bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Zu diesem Zeitpunkt hat sich ein gemischtes Ba-Ce-Alkoxid, genaugenommen BaCe[(O^tBu)₂(OⁱPr)₄], gebildet, das im Gegensatz zu den ursprünglichen Alkoholaten in PrⁱOH löslich ist. Anschließend kann eine Dotierung mit einer Kupferquelle wie CuCl₂ in Alkohol oder einem Cu-Alkoxid in der gewünschten Stöchiometrie erfolgen. Dazu werden 0,255 g CuCl₂ (5 Mol-%) in 10 ml Isopropanol dazugegeben und für 2 h stark gerührt. Man erhält ein transparentes grünes Sol. Das dotierte Ba-Ce-Alkoxidsol wird mit einer stöchiometrischen Menge einer 1,0 molaren Wasserlösung in Isopropanol unter heftigem Röhren vermischt. Das weiterhin klare Sol wird bei 45 °C Badtemperatur am Rotationsverdampfer eingeengt. 110 g eines solchen Cu dotierten hydrolisierten BaCeO₃-Sols (Feststoffgehalt: 10 %) werden 6 h bei 250 °C in einem 250 ml Rührautoklaven mit Tefloninnengefäß bei einem Innendruck von 50 bar autoklaviert. Nach Abkühlen erhält man ein weißes Pulver, das mehrfach mit Alkohol und Wasser gewaschen wird. Röntgendiffraktometrie ergibt phasenreines BaCeO₃ mit geringen Spuren an CuO.

Anstelle von Cu dotiertem BaCeO₃ sind eine Reihe anderer Nanomaterialien als CO₂-Sensormaterial geeignet.

30 Diese umfassen anstelle von Ce, Elemente der 4., 7., 13. und 14. Gruppe insbesondere Ce, Ti, Zr, In, Sn, Mn sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus.

Anstelle von Ba, können Elemente der 1., 2. und 3 Gruppe verwendet werden, insbesondere Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, und La sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus.

5 Die Dotierungen liegen zwischen 0,01 und 20 Atom-%, insbesondere zwischen 0,1 und 10, ganz besonders zwischen 1 und 6 %.

Nanoskalig bedeutet, Primärpartikel < 150 nm, ganz besonders < 100 nm, im speziellen < 50 nm.

10 Als Dotierion ist neben Cu geeignet: Elemente der Lanthaniden insbesondere: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, La, Er, etc., sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus sowie Elemente der 3., 10., 11., 12 und 13. Gruppe, insbesondere In, Ga, Zn, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, oder Pd sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus.

15

In einer anderen besonderen Ausführungsform werden, vorzugsweise über die Single-Source-Precursortechnik, Metall/Metallkompositverbindungen hergestellt. Dazu werden metallorganische Precursoren, wie in den zuvor beschriebenen Beispielen zersetzt, jedoch so, daß nicht nur

20 Metalloxide sondern auch elementare Metalle in einer Metalloxidmatrix entstehen können. Diese ternären Komposite sind als gassensitive, insbesondere als CO₂-sensitive Materialien einsetzbar. Dies liegt daran, daß durch die elementaren Metalle zusätzliche Ladungsträger in das System eingebracht werden, was die Leitfähigkeit des halbleitenden Ba-

25 sismaterials so verbessert, daß das gesamte Komposit sehr empfindlich beispielsweise auf CO₂ reagiert. Das Precursormolekül liefert dabei das Templat für eine submikroskopische Vermischung der einzelnen Komponenten.

30 Im Fall eines Cu/Al₂O₃-Komposit geht man dabei von einem Precursor für CuAl₂O₄ wie beispielsweise Cu[Al₂(O¹Pr)₈] aus. Das Hydrolysat eines solchen Precursors zersetzt sich thermisch unter reduzierenden Bedingungen zu einem homogenen nanoskaligen Cu/Al₂O₃- Komposit. Wird

die reduzierende Atmosphäre variiert, entstehen CuO/Al₂O₃ bzw. Cu₂O/Al₂O₃-Komposite bzw. Gemische aus Cu/Cu₂O/CuO in einer Al₂O₃-Matrix.

- 5 Weitere durch die beschriebene oder andere Methoden herstellbare Single-Source-Kompositverbindungen umfassen unter anderem Cu bzw. Cu₂O oder CuO in einer TiO₂-Matrix oder Sn, Cu bzw. Cu₂O oder CuO in einer SnO₂-Matrix.
- 10 Als weitere Matrixmaterialien sind ZrO₂, CeO₂, Fe₂O₃, SiO₂, und Y₂O₃ geeignet.

Als Metall bzw. gegebenenfalls Metalloxid in der Matrix sind neben Cu oder Sn Elemente der Lanthaniden insbesondere: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd,

- 15 La, Er, etc., sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus, sowie Elemente der 3., 8., 9., 10., 11., 12 und 13. Gruppe, insbesondere In, Ga, Zn, Co, Ni, Ru, Os, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Pt, oder Pd sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus geeignet.

20

25

Patentansprüche

1. Mischmetalloxid der Formel AXO_3 , wobei
 - A mindestens ein Element ausgewählt aus den Elementen der 1., 2. und 3. Gruppe des Periodensystems ist,
 - X mindestens ein Element ausgewählt aus den Elementen Cer (Ce) und den Elementen der 4., 7., 13. und 14. Gruppe des Periodensystems ist,
und Mischungen solcher Mischmetalloxide.
2. Mischmetalloxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße des Mischmetalloxids im nanoskaligen Bereich liegt.
3. Mischmetalloxid nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße des Mischmetalloxids < 100 nm, vorzugsweise < 50 nm, ist.
4. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischmetalloxid dotiert ist.
5. Mischmetalloxid nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Dotierung mindestens ein Element ausgewählt aus den Elementen der 3., 10., 11., 12. und 13. Gruppe des Periodensystems und der Lanthanoide vorhanden ist.
6. Mischmetalloxid nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Dotierelement um Kupfer handelt.
7. Mischmetalloxid nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Dotierelementen zwischen 0,01

und 20 Atom-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 Atom-%, insbesondere zwischen 1 und 6 Atom-%, beträgt.

8. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß A aus den Elementen der 2. Gruppe des Periodensystems ausgewählt ist, wobei es sich vorzugsweise um Barium (Ba) handelt.
9. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß A Lithium (Li) ist.
10. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß A Lanthan (La) oder Yttrium (Y) ist.
11. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Cer (Ce) ist.
12. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Titan (Ti) oder Zirkonium (Zr) ist.
13. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Mangan (Mn) ist.
14. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Indium (In) ist.
15. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Zinn (Sn) ist.
16. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit der Formel $BaXO_3$, wobei X Cer (Ce) ist.

17. Mischmetalloxid nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischmetalloxid dotiert ist, wobei es sich vorzugsweise bei dem Dotierelement um Kupfer handelt.
18. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, herstellbar durch die sogenannte Single-Source-Precursortechnik.
19. Verwendung der Mischmetalloxide nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Detektion von Gasen, vorzugsweise zur Detektion nicht-brennbarer Gase.
20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Gas um Kohlendioxid (CO₂) handelt.
21. Mischmetalloxid nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es auf ein Substrat aufgebracht und/oder in ein Substrat eingebracht ist.
22. Mischmetalloxid nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Substrat um ein Substrat für Sensoren, insbesondere für Gassensoren, handelt.
23. Sensor, vorzugsweise Sensor für die Detektion von Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Mischmetalloxid nach einem der Ansprüche 1 bis 18 aufweist, vorzugsweise mit einem solchen Mischmetalloxid beschichtet ist.
24. Verfahren zur Herstellung von Mischmetalloxiden nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß mit Hilfe der sogenannten Single-Source-Precursortechnik ein Mischmetallalkoxid hergestellt wird, das in der Stöchiometrie und der Struktur auf das herzustellende Mischmetalloxid abgestellt ist, und dieses

Mischmetallalkoxid, gegebenenfalls nach einem Dotierungsschritt, zu dem Mischmetalloxid hydrolysiert wird.

25. Mischmetallalkoxid als isoliertes Zwischenprodukt im Verfahren nach Anspruch 24.

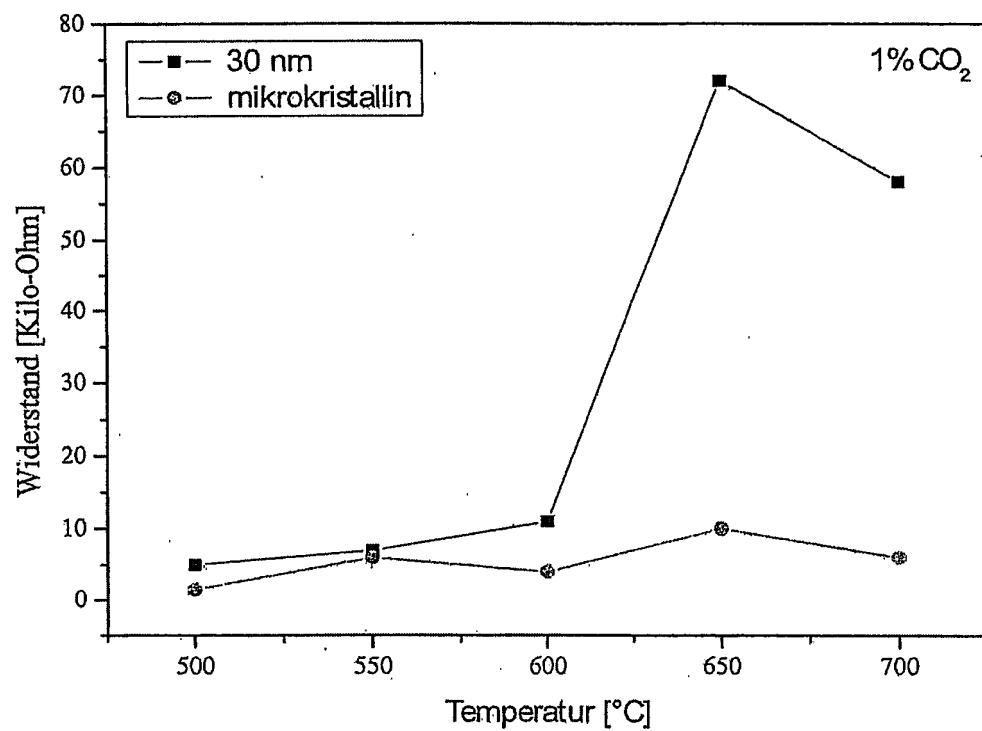


Abbildung 1

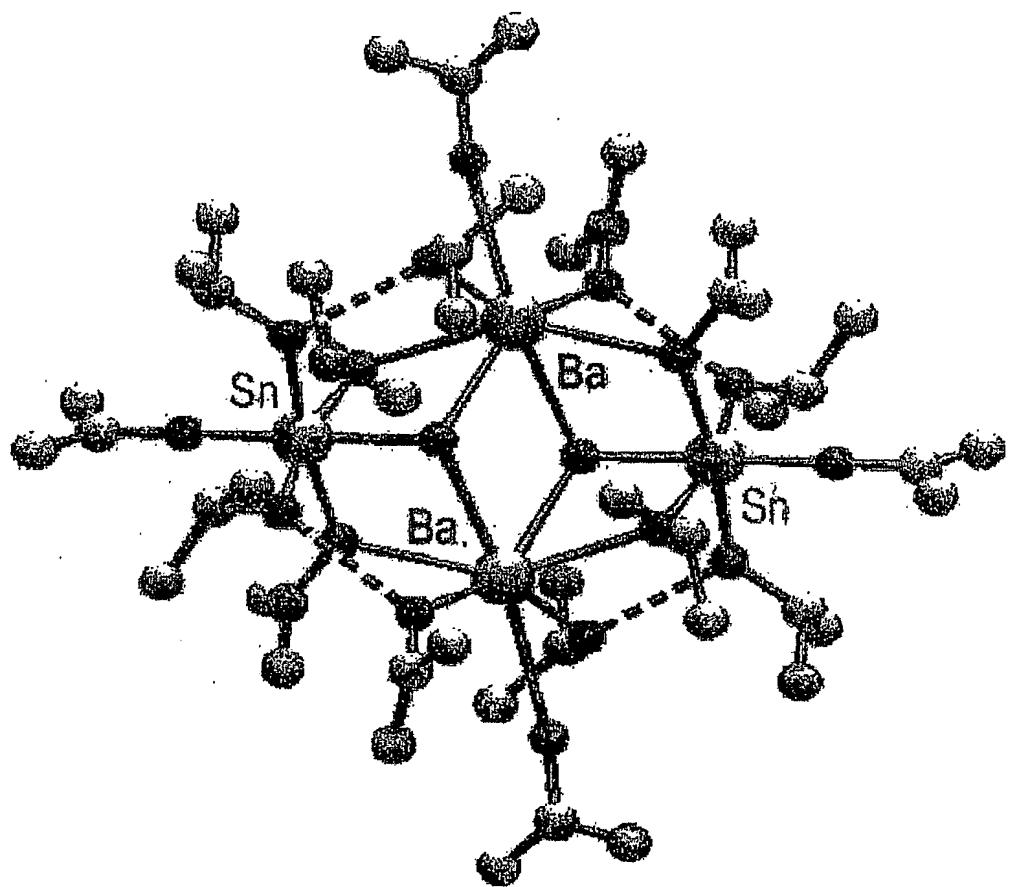


Abbildung 2

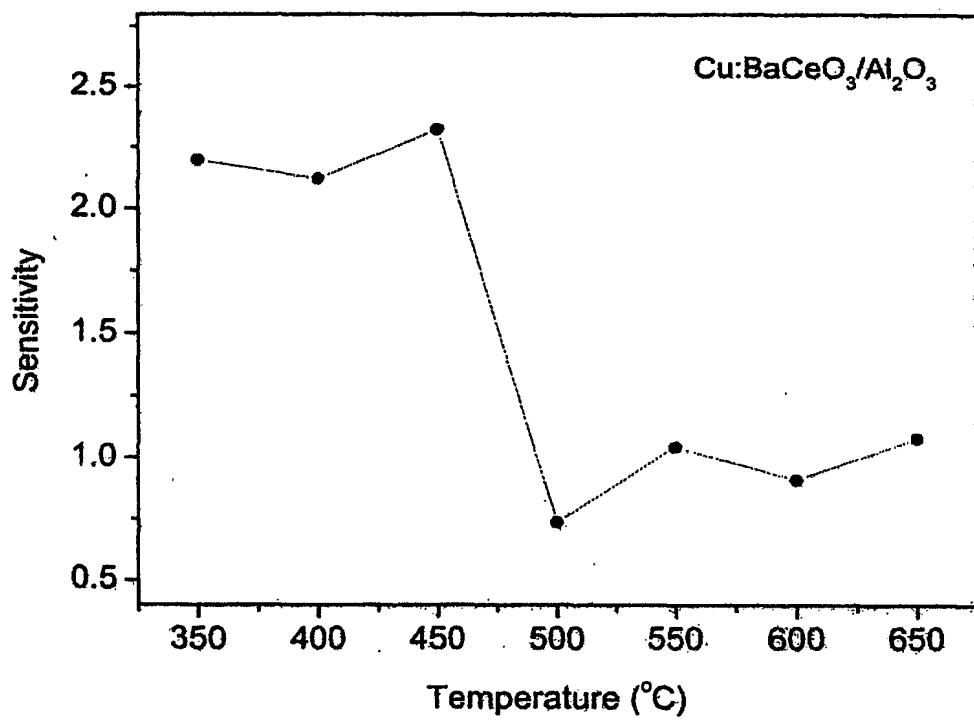


Abbildung 3

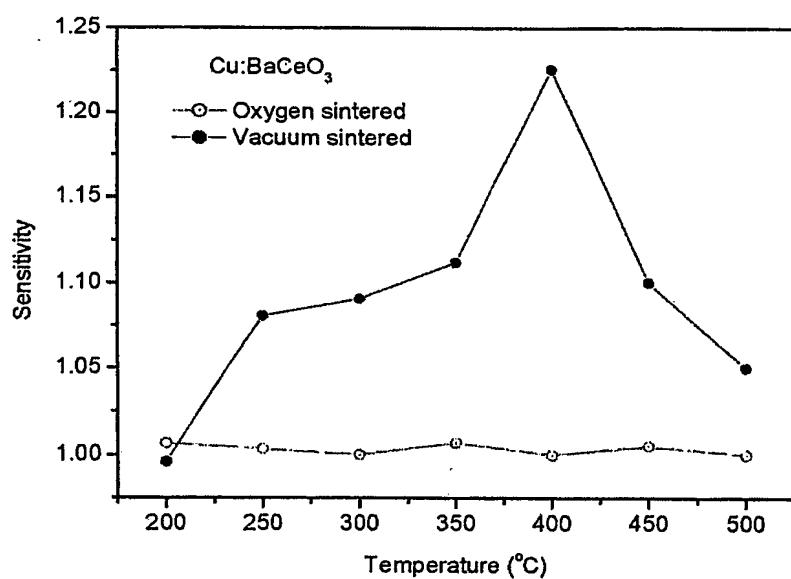


Abbildung 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7 C01G1/02 C01G19/00 C01G23/00 C01F17/00 G01N27/12 G01N33/00					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C01G C01F G01N					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
X	<p>WEI Q ET AL: "Giant capacitance effect and physical model of nano crystalline $\text{CuO} \text{--} \text{BaTiO}_3$ semiconductor as a CO_2 gas sensor" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 88, no. 8, 15 October 2000 (2000-10-15), pages 4818-4824, XP012051821 ISSN: 0021-8979 cited in the application page 4819</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>				1-23
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.			<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
<p>° Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>					
Date of the actual completion of the International search			Date of mailing of the international search report		
23 September 2004			01/10/2004		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer Werner, H		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006938

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	VEITH M ET AL: "SOL-GEL SYNTHESIS OF NANO-SCALED BATIO3, BAZRO3 AND BATIO.5ZRO.503 OXIDES VIA SINGLE-SOURCE ALKOXIDE PRECURSORS AND SEMI-ALKOXIDE ROUTES" JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DORDRECHT, NL, vol. 17, no. 2, 1 February 2000 (2000-02-01), pages 145-158, XP001020298 ISSN: 0928-0707 page 147 - page 148 page 150 -----	1-18, 24, 25
X	GB 2 206 571 A (BRITISH PETROLEUM CO PLC) 11 January 1989 (1989-01-11)	1, 4, 5, 7, 8, 11, 16, 18, 19, 21, 23
A	page 3, lines 29-32; claim 1; table 1 page 8, lines 15-17 -----	9, 10, 12-15
X	DE 44 37 692 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 25 April 1996 (1996-04-25) cited in the application column 6, lines 15-31	1, 4-6, 8, 12, 18-23
A	-----	9-11, 13-16
X	US 6 533 966 B1 (SEPEUR STEFAN ET AL) 18 March 2003 (2003-03-18) column 10, lines 44-65 -----	1-3, 8, 12, 18
X	EP 0 263 394 A (MAZDA MOTOR ; FIGARO ENG (JP)) 13 April 1988 (1988-04-13) page 5, lines 33-47; claim 1 -----	1, 8, 15, 18, 19, 21-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006938

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
GB 2206571	A	11-01-1989	NONE			
DE 4437692	A	25-04-1996	DE DE WO EP JP US	4437692 A1 59503200 D1 9612944 A1 0787291 A1 10507529 T 5958340 A		25-04-1996 17-09-1998 02-05-1996 06-08-1997 21-07-1998 28-09-1999
US 6533966	B1	18-03-2003	DE DE CN WO EP JP	19840527 A1 19849048 A1 1314871 T 0014017 A1 1113992 A1 2002524374 T		09-03-2000 27-04-2000 26-09-2001 16-03-2000 11-07-2001 06-08-2002
EP 0263394	A	13-04-1988	JP JP JP DE EP US	2079914 C 7104310 B 63083653 A 3769425 D1 0263394 A2 4911914 A		09-08-1996 13-11-1995 14-04-1988 23-05-1991 13-04-1988 27-03-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006938

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C01G1/02 C01G19/00 C01G23/00 C01F17/00 G01N27/12 G01N33/00					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C01G C01F G01N					
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
X	WEI Q ET AL: "Giant capacitance effect and physical model of nano crystalline $\text{CuO} \text{--} \text{BaTiO}_3$ semiconductor as a CO_2 gas sensor" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, Bd. 88, Nr. 8, 15. Oktober 2000 (2000-10-15), Seiten 4818-4824, XP012051821 ISSN: 0021-8979 in der Anmeldung erwähnt Seite 4819 -----				1-23 -/--
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen			<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist			*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 23. September 2004			Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts 01/10/2004		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter Werner, H		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006938

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>VEITH M ET AL: "SOL-GEL SYNTHESIS OF NANO-SCALED BATIO3, BAZRO3 AND BATIO.5ZRO.503 OXIDES VIA SINGLE-SOURCE ALKOXIDE PRECURSORS AND SEMI-ALKOXIDE ROUTES" JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DORDRECHT, NL, Bd. 17, Nr. 2, 1. Februar 2000 (2000-02-01), Seiten 145-158, XP001020298 ISSN: 0928-0707 Seite 147 - Seite 148 Seite 150</p> <p>-----</p>	1-18, 24, 25
X	GB 2 206 571 A (BRITISH PETROLEUM CO PLC) 11. Januar 1989 (1989-01-11)	1, 4, 5, 7, 8, 11, 16, 18, 19, 21, 23
A	<p>Seite 3, Zeilen 29-32; Anspruch 1; Tabelle 1</p> <p>Seite 8, Zeilen 15-17</p> <p>-----</p>	9, 10, 12-15
X	<p>DE 44 37 692 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 25. April 1996 (1996-04-25)</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>Spalte 6, Zeilen 15-31</p> <p>-----</p>	1, 4-6, 8, 12, 18-23
A	Spalte 10, Zeilen 44-65	9-11, 13-16
X	<p>US 6 533 966 B1 (SEPEUR STEFAN ET AL) 18. März 2003 (2003-03-18)</p> <p>Spalte 10, Zeilen 44-65</p> <p>-----</p>	1-3, 8, 12, 18
X	<p>EP 0 263 394 A (MAZDA MOTOR ; FIGARO ENG (JP)) 13. April 1988 (1988-04-13)</p> <p>Seite 5, Zeilen 33-47; Anspruch 1</p> <p>-----</p>	1, 8, 15, 18, 19, 21-23

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006938

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2206571	A	11-01-1989		KEINE		
DE 4437692	A	25-04-1996	DE DE WO EP JP US	4437692 A1 59503200 D1 9612944 A1 0787291 A1 10507529 T 5958340 A		25-04-1996 17-09-1998 02-05-1996 06-08-1997 21-07-1998 28-09-1999
US 6533966	B1	18-03-2003	DE DE CN WO EP JP	19840527 A1 19849048 A1 1314871 T 0014017 A1 1113992 A1 2002524374 T		09-03-2000 27-04-2000 26-09-2001 16-03-2000 11-07-2001 06-08-2002
EP 0263394	A	13-04-1988	JP JP JP DE EP US	2079914 C 7104310 B 63083653 A 3769425 D1 0263394 A2 4911914 A		09-08-1996 13-11-1995 14-04-1988 23-05-1991 13-04-1988 27-03-1990